

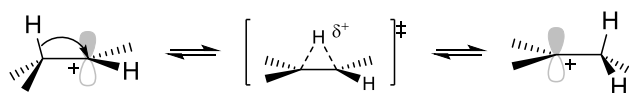
## I. 친핵성 치환반응 4 – S<sub>N</sub>1 반응 이어서

1. S<sub>N</sub>1 반응의 일반론 (이전차시)
2. 반응속도에 영향을 미치는 요인 (이전차시)
3. 전이반응과의 경쟁
4. S<sub>N</sub>1 반응과 S<sub>N</sub>2 반응의 비교

### 3. 전이반응Rearrangement과의 경쟁

#### (1) 전이반응의 일반적인 메커니즘

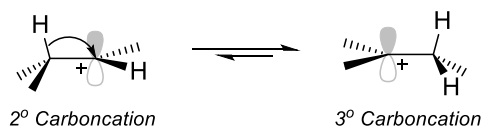
탄소양이온이 반응의 중간체로 형성된 경우에는 반드시 전이반응의 영향을 검토하여야 한다. 전이반응은 탄소양이온이 있다면 항상 일어나는 부반응으로 경우에 따라서는 주반응경로가 전이반응에 의하여 결정될 수도 있다. 메커니즘은 통상 아래와 같다<sup>1</sup>.



이와 같은 반응을 통상적으로 1,2-전이반응<sub>1,2-Shift</sub>라고 부르기도 하며, 전이하는 기가 수소음이온인 경우에는 Hydride Shift 메틸 기인 경우에는 Methanide shift라 한다.

#### (2) 전이반응의 화학적 평형<sup>2</sup>

상술한 메커니즘 상에도 나타나듯이 전이반응은 가역반응에 해당한다. 전이반응의 친핵체가 전이반응 이후에 새로운 친핵체로 변하는 것이 아니므로<sup>3</sup> 역방향으로 일어나는 전이반응 또한 얼마든지 가능하다. 다만 가역반응에 있어서 어느 방향이 더 유리한 반응인지는 결정할 수 있는데, 이는 일반적으로 탄소양이온이 얼마나 안정한지 문제와 결부되어 있다. 가령 아래와 같이 탄소양이온의 차수가 문제될 수 있다. 탄소양이온이 안정하면 안정할수록 전이반응 시 더 유리하다.



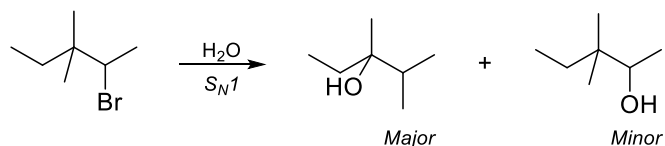
<sup>1</sup> 친핵체가 무엇인지 특정하자면, 전이반응의 친핵체는  $\sigma_{CH}$  결합 혹은  $\sigma_{CC}$  결합이다. 결합을 이루는 전자쌍이 직접 반응에 참여하여 바로 옆자리의 비어 있는 오비탈로 옮겨가는 셈이다. 결합을 이루는 전자가 옮겨가므로 기존의 결합이 끊어지고 새로운 결합이 형성되는 전이반응이 진행된다.  $\sigma$  결합은 안정하여 일반적으로는 친핵체가 아니며, 특히 분자간 반응에 있어서 친핵체인 경우는 특별한 경우를 제외하고 보기 힘들다.

<sup>2</sup> 화학적 평형이라는 것은 실제 불리한 화합물이라고 할지라도 미량이나마 존재한다는 것을 의미한다. 전이반응의 출발물질과 생성물질은 둘 다 존재하며, 주로 그 비율만이 달라진다.

<sup>3</sup> 실제로는 오비탈 간의 상호작용을 통해서 더 좋은 친핵체가 될 수도 있다.

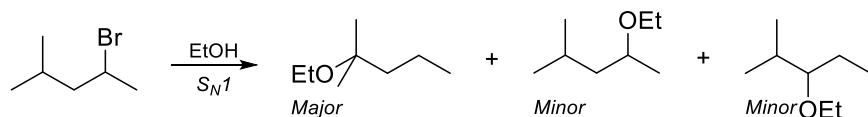
(3) 전이반응이 문제되는 경우

$S_N1$  반응 시 약한 친핵체는 탄소양이온이 중간 생성물로 만들어지기 전까지 치환반응을 진행하지 못한다. 이탈기의 해리에 따라 만들어진 탄소양이온은 뿐만 아니라 곧바로 친핵체와 반응하지 않고 전이반응을 진행하게 된다. 전이반응은 분자내 반응이며  $S_N1$  반응을 진행하는 친핵체의 친핵성도가 좋은 것도 아니므로 전이반응이 일반적으로 우선하여 일어난다. 때문에 아래와 같이 최초에 기대한 바와는 다르게 혼합물을 생성물로 얻게 된다. 다만 주생성물의 경우에도 그 수율이 좋지 않은 편이다.

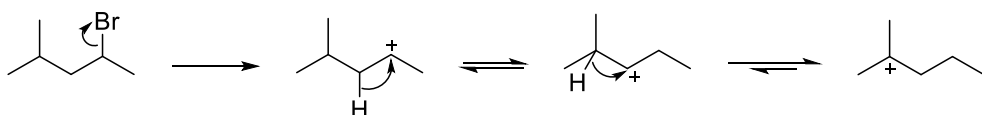


(4) 전이반응 시 주의사항

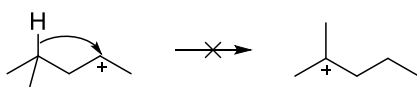
전이반응은 빠르게 일어나는 반응이며, 가역반응이기도 하므로 친핵체의 첨가가 일어나기 전에 여러 번의 전이반응이 일어나는 상황 또한 자주 발견된다. 아래는 그 예시이다.



그 이유는 아래와 같은 평형에서 발견할 수 있다. 두 번의 전이반응에 의하여 더 안정한 3차 탄소양이온이 만들어진다. 3차 탄소양이온이 가장 안정하므로 평형 상 가장 유리한 생성물이다.



다만 이와 같은 상황을 아래와 같이 1,3-Shift의 형태로 표현하면 안 된다. 이는 입체구조상 불가능한 반응이다.



## 4. Sn1 반응과 Sn2 반응의 비교

(1) 각 반응의 특징 요약

	<b>S<sub>N</sub>2</b>	<b>S<sub>N</sub>1</b>
반응식	$k[\text{기질}][\text{친핵체}]$	$k[\text{기질}]$
친핵성도와 관계	강친핵체일수록 반응속도 증가	친핵성도와 무관
반응속도의 판단기준	전이상태의 안정도	중간체 탄소양이온의 안정도
반응의 입체화학	i)후면공격 ii)배위반전	라세미화가 일어남
전이반응유무	전이반응 X	전이반응 O

(2) 기질의 차수와 반응성

	약친핵체	강친핵체 (약염기)	강친핵체 (강염기, 입체장애 X)	강친핵체 (강염기, 입체장애 O)
Methyl Halide	No Rxn	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2
1° Halide	No Rxn	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	?
2° Halide	S <sub>N</sub> 1+? (slow)	S <sub>N</sub> 2	?	?
3° Halide	S <sub>N</sub> 1+?	<b>S<sub>N</sub>1+?</b>	?	?